

WEST**End of Result Set** Generate Collection

L3: Entry 1 of 1

File: DWPI

Feb 28, 1992

DERWENT-ACC-NO: 1992-120182

DERWENT-WEEK: 199215

COPYRIGHT 2000 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Prepn. of acrylate!-norbornene copolymer - comprises radical copolymerisation of (meth)acrylate ester with norbornene skeleton using organic peroxide initiator

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE	CODE
KURARAY CO LTD	KURS

PRIORITY-DATA:

1990JP-0176863 July 3, 1990

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 04063810 A	February 28, 1992	N/A	009	N/A

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	APPL-DESCRIPTOR
JP04063810A	July 3, 1990	1990JP-0176863	N/A

INT-CL (IPC): C08F 220/10; C08F 222/48; C08F 232/08**ABSTRACTED-PUB-NO:** JP04063810A**BASIC-ABSTRACT:**

An acrylate/norbornene copolymer comprising (A) a unit derived from a (meth)acrylate ester, (B) a unit derived from a cpd. contg. norbornene skeleton and (C) a unit derived from a cpd. copolymerisable radically with (B) is prep'd. by radical polymerisation.

Pref. (A) is of formula (I), where R1 is H or methyl and R2 is an opt. substd. (1-12C) aliphatic, alicyclic or aromatic hydrocarbon (e.g., methyl, ethyl, n-butyl, isobutyl, sec.-butyl, t-butyl, 2-ethylhexyl, 2-ethoxyethyl; etc.). (B) is pref. of formula (II), where W is H or methyl, X and Y are each independently H or an opt. substd. hydrocarbon gp. having up to 10C, an up to 1-10C alkoxy, CN or a gp. of formula: (CH₂)_pOH, (CH₂)_qOCOR₃ or (CH₂)_rCOOR₅ (where R₃ and R₄ are each independently X or Y, p, q and r are each = 0-10 and m is zero or 1) or of formula (III),

where Z is an opt. subst. divalent (3-20C) hydrocarbon and n is 1 or 2. (C) is pref. a maleate ester of formula (IV), where R5 and R6 are each independently an opt. subst. (1-12C) aliphatic, alicyclic or aromatic hydrocarbon gp. or a N-subst. maleimide of formula (V), where R7 has the same meaning as R5 or R6 or alpha-cyanosuccic acid or its ester with a (1-12C) alcohol or an alcohol contg. an alicyclic skeleton or an aliphatic alcohol. The copolymer is prep'd. by bulk-, soln.-, emulsion- or suspension polymerisation in the presence of an initiator (e.g., an organic peroxide cpd. or azobis cpd.).

USE/ADVANTAGE - The copolymer has high heat resistance, mechanical strength and transparency. It is used as optical parts such as optical discs, lenses, etc., pts. for lightening equipments or vehicles, display boards, sign boards, building materials, etc.

ABSTRACTED-PUB-NO: JP04063810A

EQUIVALENT-ABSTRACTS:

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

DERWENT-CLASS: A14 A17 A89

CPI-CODES: A04-F06A; A04-G; A10-B01; A12-L03;

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開
 ⑫ 公開特許公報 (A) 平4-63810

⑤ Int. Cl. 5 識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 平成4年(1992)2月28日
 C 08 F 220/10 MME 7242-4 J
 222/40 MNE 7242-4 J
 232/08 MNV 7242-4 J

審査請求 未請求 請求項の数 8 (全9頁)

④ 発明の名称 アクリルノルボルネン系共重合体およびその製造法

② 特願 平2-176863
 ② 出願 平2(1990)7月3日

⑦ 発明者 久保 敬次 岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式会社クラレ内
 ⑦ 発明者 松本 光郎 岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式会社クラレ内
 ⑦ 出願人 株式会社クラレ 岡山県倉敷市酒津1621番地
 ⑦ 代理人 弁理士 森岡 博

明細書

1. 発明の名称

アクリルノルボルネン系共重合体およびその製造法

2. 特許請求の範囲

- (1) (i) アクリル酸エステルおよび/またはメタクリル酸エステル単量体の構成単位、
 - (ii) ノルボルネン骨格を有する化合物である単量体の構成単位、および
 - (iii) ノルボルネン骨格を有する化合物とラジカル共重合可能な化合物である単量体の構成単位
- を有し、かつゲルバーミッショングロマトグラフィーにより測定したポリスチレン換算の数平均分子量が $5 \times 10^3 \sim 3 \times 10^6$ であるアクリルノルボルネン系共重合体。
- (2) ノルボルネン骨格を有する化合物が一般式 [II] :

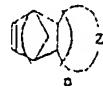


[II]

(式中、Wは水素原子またはメチル基を表し、XおよびYはそれぞれ水素原子、炭素数10以下の置換基を有していてもよい炭化水素基、炭素数10以下のアルコキシル基、一般式 $(CH_2)_pOH$ で示される基、一般式 $(CH_2)_qOCOR'$ で示される基、またはシアノ基を表す。ただし、R'およびR''はそれぞれ水素原子または置換基を有していてもよい炭素数10以下の炭化水素基を表し、p、qおよびrはそれぞれ0~10の整数を表し、mは0または1を表す。)

で示される化合物である請求項1記載のアクリルノルボルネン系共重合体。

(3) ノルボルネン骨格を有する化合物が一般式 [III] :



[III]

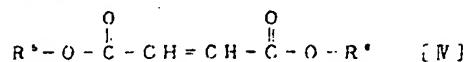
(式中、Zは炭素数3~20の置換基を有していてもよい2価の炭化水素基を表し、nは1または

2を示す。

で示される請求項1記載のアクリル-ノルボルネン系共重合体。

(4) ノルボルネン骨格を有する化合物とラジカル共重合可能な化合物が無水マレイン酸である請求項1～3のいずれかに記載のアクリル-ノルボルネン系共重合体。

(5) ノルボルネン骨格を有する化合物とラジカル共重合可能な化合物が一般式[V]：



(式中、R¹およびR²は、それぞれ水素原子または置換基を有していてもよい炭素数1～12の脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基もしくは芳香族炭化水素基を表す。)

で示されるマレイン酸エステルである請求項1～3のいずれかに記載のアクリル-ノルボルネン系共重合体。

(6) ノルボルネン骨格を有する化合物とラジカル共重合可能な化合物が一般式[V]：

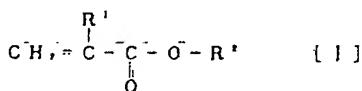


(式中、R¹は置換基を有していてもよい炭素数1～12の脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基または芳香族炭化水素基を表す。)

で示されるN-置換マレイミドである請求項1～3のいずれかに記載のアクリル-ノルボルネン系共重合体。

(7) ノルボルネン骨格を有する化合物とラジカル共重合可能な化合物がα-シアノ桂皮酸、または炭素数1～12の脂肪族アルコール、脂環式骨格を有するアルコールもしくは芳香族アルコールとα-シアノ桂皮酸とのエステルである請求項1～3のいずれかに記載のアクリル-ノルボルネン系共重合体。

(8)(イ) 一般式[II]：



(式中、R¹は水素原子またはメチル基を表し、

R²は置換基を有していてもよい炭素数1～12の脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基または芳香族炭化水素基を表す。)

で示されるアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル。

(ロ) ノルボルネン骨格を有する化合物および

(ハ) ノルボルネン骨格を有する化合物とラジカル共重合可能な化合物をラジカル重合させることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載のアクリル-ノルボルネン系共重合体の製造法。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、力学的、光学的および熱的な特性に優れた各種成形品を与える斬新なアクリル-ノルボルネン系三元共重合体およびその製造法に関する。

[従来の技術]

メタクリル酸メチルを主成分とするメタクリル系樹脂は光学特性および成形加工性に優れている

ため、レンズ、光ディスク基板、光ファイバー等の透明材料をはじめとして、看板、ディスプレイ、ケース、表示板、照明器具、建材、雑貨、自動車関連部品等に広く使用されている。

しかしながら、従来のメタクリル系樹脂は耐熱性が充分ではなく、したがって耐熱性があまり要求されない分野に限定して使用されている。

[発明が解決しようとする課題]

このようなメタクリル系樹脂の欠点を改良するため、メタクリル酸メチルに無水マレイン酸、マレイミド、α-メチルスチレン等を共重合することが提案されている。

例えば特開昭60-141708号公報には、メタクリル酸メチルに無水マレイン酸を共重合することが記載されている。しかしながら、かかる方法により得られたメタクリル酸メチル共重合体は吸水率が高く、寸法安定性、吸水時の力学特性に欠け、コンタクトレンズ等の光学材料として用いた場合、吸水による光学的性質が変化するという問題がある。また、無水マレイン酸の含有量が

多くなると得られる共重合体の着色が激しくなる。

また、特公昭49-10156号公報には、メタクリル酸メチルにメチルスチレンおよび無水マレイン酸を共重合した樹脂が開示されているが、これは熱安定性が充分ではなく、成形加工時に樹脂の分解、発泡が生じる。

さらに、メタクリル酸メチルとN-芳香族置換マレイミドを共重合することも提案されている(特開昭49-9753号公報、特開昭61-141715号公報および特開昭61-171708号公報参照)が、N-芳香族置換マレイミド単量体はそれ自体着色していることが多く、得られた共重合体は黄色味をおびるため、商品価値が著しく損なわれる。

また、特開昭63-210114号公報には、フッ素を含む置換基をもったノルボルネン骨格を有する化合物と、フッ素含有(メタ)アクリル酸エステルとの共重合体である高酸素透過材料が開示されている。かかる共重合体の各構成単量体はいずれもフッ素を含有することを必須とし、しかも

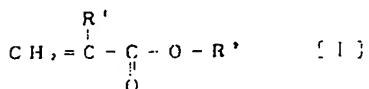
得られた共重合体はコラクタレンズ用として酸素透過性などに優れるものの、熱的性質については検討されていない。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者等は優れた機械的強度および光学特性を有し、かつ耐熱性の良好な各種成形体を与えるアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルを主成分とする共重合体を得るべく試験検討した。その結果、アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルと特定の構造を有する脂環式の単量体、およびこの脂環式単量体とラジカル共重合可能な単量体を構成成分とする三元共重合体が、耐熱性、力学特性、透明性に優れた熱可塑性樹脂であることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち本発明は、

- (i) アクリル酸エステルおよび/またはメタクリル酸エステル単量体の構成単位、
- (ii) ノルボルネン骨格を有する化合物である単量体の構成単位、および
- (iii) 前記ノルボルネン骨格を有する化合物



〔式中、R'は水素原子またはメチル基を表し、R'は置換基を有していてもよい炭素数1~12の脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基または芳香族炭化水素基を表す。〕

で示される。

R'の具体例としては、例えばメチル、エチルn-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、2-エチルヘキシル、2-エトキシエチル、イーメトキシブチル、2-(N,N-ジメチルアミノ)エチルなどの脂肪族炭化水素基；シクロヘキシルなどの脂環式炭化水素基；フェニル、トリルなどの芳香族炭化水素基などが挙げられる。

これらアクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステルは、単独または2種以上を混合してもよい。構成単位(i)の割合は30~90モル%の範囲であるのが好ましい。構成単位(i)の割合が30モル%より少ない共重合体は力学特性に

とのラジカル共重合が可能な化合物である単量体の構成単位

を有し、かつゲルバーミッシュンクロマトグラフィーにより測定したポリスチレン換算の数平均分子量が $5 \times 10^3 \sim 3 \times 10^6$ であるアクリル-ノルボルネン系共重合体を提供するものである。

また、本発明は

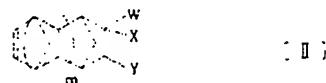
(イ) 後記の一般式〔I〕で示されるアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル、(ロ) ノルボルネン骨格を有する化合物および

(ハ) ノルボルネン骨格を有する化合物とラジカル共重合可能な化合物をラジカル重合させることを特徴とする上記のアクリル-ノルボルネン系共重合体の製造法を提供するものである。

本発明の共重合体の第一の構成単位をなすアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル(イ)は、下記の一般式〔I〕：

なり、一方ラジカル部より多く共重合体は充分な耐熱性を有しない。

本発明の共重合体が第2の構成成分であるノルボルネン骨格を有する化合物(ロ)としては、下記の一般式〔Ⅱ〕：



(式中、Wは水素原子またはメチル基を表し、XおよびYはそれぞれ水素原子、炭素数10以下の置換基を有していてもよい炭化水素基、炭素数10以下のアルコキル基、一般式 $(CH_2)_pOH$ で示される基、一般式 $(CH_2)_qOCOR'$ で示される基、一般式 $(CH_2)_rCOOR'$ で示される基またはシアノ基を表す。ただし、R'およびR''はそれぞれ水素原子または置換基を有していてもよい炭素数10以下の炭化水素基を表し、p、qおよびrはそれぞれ0～10の整数を表し、mは0または1を表す。)

で示される化合物、または一般式(Ⅲ)：

$CH_3O), CH_2CH_3, COOCH_2CH_2CH_2CH_3O,$
 $COO(CH_2)_2OH, COO(CH_2)_3OH,$
 $COOC_6H_5, COO-$
 $COO-$, OH, $OCOCH_3, OCOCH_2CH_3,$
 $OCO(CH_2)_2CH_3, OCH_3, OCH_2,$
 $CH_3, OCH(CH_3)_2, O(CH_3)_2CH_3,$
 $OCH_2CH(CH_3)_2, O(CH_3)_2CH_2,$
 $OCH_2CH(C_6H_5)(CH_3)_2CH_3, CH_2OH,$
 $CH_2OCOCH_3, CH_2OCOCH_2CH_3,$
 $CH_2OCO(CH_2)_2CH_3, CH_2OCH_3,$
 $CH_2OCH_2CH_3, CH_2OCH(CH_3)_2,$
 $CH_2O(CH_3)_2CH_3, CH_2OCH_2CH_3,$
 $CH_2OCH_2CH(C_6H_5)_2, CH_2O(CH_3)_2CH_2,$
 $CH_2OCH_2CH(C_6H_5)(CH_3)_2, CH_2$ またはCNである化合物が挙げられる。

また、他的一般式〔Ⅱ〕で示される化合物の具体例としては、mが0または1であり、かつWが水素原子であり、XおよびYが前記炭化水素基等の置換基であるノルボルネン骨格を有する化合物

(式中、Zは炭素数3～20の置換基を有していてもよい2価の炭化水素基を表し、nは0または2を表す。)

で示される化合物が好ましい。

前記一般式〔Ⅱ〕で示される化合物の具体例としては、mが0または1であり、かつWおよびXが共に水素原子であり、Yが水素原子、(つぎのCH₂以下)の置換基を本明細書において「炭化水素基等の置換基」という) CH_2 、 $COOH$ 、 $COOCH_3$ 、 $COOCH_2CH_3$ 、 $COO(CH_2)_2$ 、 CH_2 、 $COOCH_2CH_2CH(CH_3)_2$ 、 $COOCH_2CH_2(CH_2H_5)(CH_2)_2CH_2$ 、 CH_2 、 $COO(CH_2)_2OCH_3$ 、 $COO(CH_2)_2N(CH_3)_2$ 、 $COO(CH_2)_2OCH_2CH_3$ 、 $COO(CH_2)_2$

が挙げられる。

さらに、他の一般式〔Ⅱ〕で示される化合物の具体例としては、mが0または1であり、かつWがメチル基であり、Yが水素原子であり、Xが前記炭化水素基等の置換基であるノルボルネン骨格を有する化合物が挙げられる。

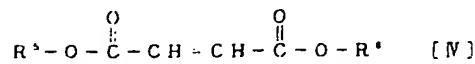
また、一般式〔Ⅲ〕で示される化合物の具体例としては、nが1または2であり、かつZが $C=CH-C=CH_2$ または $-CH_2-C=C-$

である化合物等が挙げられる。

構成単位(ⅰ)の割合は0.5～3.5モル%の範囲であるのが好ましい。構成単位(ⅱ)の割合が0.5モル%より少ない共重合体は耐熱性が不充分となる。

さらに、本発明の共重合体は、前記ノルボルネン骨格を有する化合物とラジカル共重合可能な化合物(ハ)を第三の構成成分として含有する。前記一般式〔Ⅱ〕または一般式〔Ⅲ〕で示されるよ

うちノルボルネン骨格を有する化合物(ロ)は、一般式〔Ⅳ〕で示される単量体(ハ)との共重合性が低く、第二成分としてこれらノルボルネン骨格を有する化合物(ロ)とラジカル共重合し易い単量体を使用する。かかる第二成分の単量体(ハ)としては、基本的には前記ノルボルネン骨格を有する化合物(ロ)とラジカル共重合するものであればよいが、より効率よくノルボルネン骨格を有する化合物を共重合体中に導入するためには該ノルボルネン骨格を有する化合物と交互性の高い共重合体を与えるものが望ましい。このような単量体(ハ)としては、無水マレイン酸、一般式〔Ⅴ〕:



(式中、R³およびR⁴は、それぞれ水素原子または置換基を有していてもよい炭素数1～12の脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基もしくは芳香族炭化水素基を表す。)

で示されるマレイン酸エステル、フマル酸エステ

ル、一般式〔Ⅵ〕:



(式中、R⁵は置換基を有していてもよい炭素数1～12の脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基または芳香族炭化水素基を表す。)

で示されるN-置換マレイミド、α-シアノ桂皮酸、または炭素数1～12の脂肪族アルコール、脂環式骨格を有するアルコール、もしくは芳香族アルコールとα-シアノ桂皮酸とのエスチル等の二重結合の電子密度の低い単量体が望ましい。

上記一般式〔Ⅳ〕におけるR³およびR⁴ならびに上記一般式〔Ⅴ〕におけるR³がそれぞれ表す置換基を有していてもよい炭素数1～12の脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基および芳香族炭化水素基としては、具体的には一般式〔Ⅰ〕におけるR¹について例示した基が挙げられる。上記の二重結合の電子密度の低い単量体はアクリル酸エスチルまたはメタクリル酸エスチルとも容易に共

重合し、ノルボルネン骨格を有する化合物である単量体の構成単位の含有量の多い、耐熱性に優れた三元共重合体を与える。上記の単量体(ハ)の中で、とりわけ無水マレイン酸およびN-置換マレイミドが、ガラス転移温度が高い共重合体を与えることから好ましい。

構成単位(Ⅲ)の割合は、0.5～3.5モル%の範囲であるのが好ましい。構成単位(Ⅲ)の割合が0.5モル%より少なくなるように上記の単量体(ハ)を仕込む場合には、本発明の共重合体を調製するのが難しくなる。

本発明の共重合体を製造するには、従来公知の塊状重合法、溶液重合法、乳化重合法または懸滴重合法のいずれをも採用することができるが、無水マレイン酸を用いる場合にはモノマーが加水分解されることから塊状重合法または溶液重合法を採用するのが好ましい。特に溶液重合法は重合熱の除去が容易であることから好ましい。

溶液重合法に用いられる溶媒としては、メタノール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコ

ル、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ブチルセロソルブ、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、アセトニトリル等が挙げられる。これらの溶媒は、單独または2種以上を組み合わせて使用することができます。

本発明の共重合体の製造に用いられる重合開始剤としては、例えばアセチルバーオキシド、ベンゾイルバーオキシド、p-クロルベンゾイルバーオキシド、イソブチリルバーオキシド、ビス-3,5-トリメチルヘキサノイルバーオキシド、レーブチルヒドロバーオキシド、クメンヒドロバーオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロバーオキシド、ジ-ブチルバーオキシド、レーブチルクミルバーオキシド、ジクミルバーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-(t-ブチルバーオキシ)ヘキサン、1,3-ビス(t-ブチルバーオキシイソプロピル)ベンゼン、1,1-ジレーブ

チルバーオキシ-3,3,5-トリメチルクロヘキサン、1,1-ジ-1-ブチルバーオキシシクロヘキサン、2,2-ジ-1-ブチルバーオキシブタン、1-ブチルバーアセテート、1-ブチルバーベンゾエート、1-ブチルバーオキシイソプロピルカーボネート、ジイソプロピルバーオキシジカルボネートなどの有機過酸化物；2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2-シアノ-2-ブロビルアゾホルムアミド、2,2'-アゾビス-1-シクロブタンニトリル、4,4'-アゾビス-4-シアノベンタノイックアシッド、2,2'-アゾビスシクロプロピルプロピオニトリルなどのアゾビス化合物等が挙げられる。これらの重合開始剤は単独でまたは2種以上を組み合わせて使用することができる。

また、本発明の共重合体を製造するに際し、分子量を調整するために連鎖移動剤を使用することができる。かかる連鎖移動剤としては、第一級、

第二級または第三級の脂肪族メルカプタン、例えばn-ブチルメルカプタン、イソブチルメルカプタン、sec-ブチルメルカプタン、tert-ブチルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、sec-ドデシルメルカプタンなど；芳香族メルカプタン、例えばフェニルメルカプタン、チオクレゾール、4-メチル-4-チオクレゾールなど；チオグリコール酸およびそのエステル等が挙げられる。これらは単独でまたは2種以上を組み合わせて用いることができる。

重合に際しては、予め真空脱気または窒素置换により、系外に溶存酸素を除外しておくことが適当である。採用する重合温度は-50~200℃の範囲、重合時間は1~100時間の範囲が好ましく、重合の暴走の防止、生産性の両面から、重合温度は40~150℃の範囲、重合時間は2~50時間の範囲がより望ましい。また、必要に応じて重合中に昇温してもよい。

本発明の共重合体は、必要に応じて重合終了後、

公知の方法により残存モノマー、溶媒を除去し単離される。

本発明の共重合体は、用途、成形体の品質上の要求などにより、必要に応じてさらに他の少量のコモノマー成分を含有することができる。

本発明の共重合体は、さらに適宜の可塑剤、架橋剤、熱安定剤、着色剤、紫外線吸収剤、離型剤等を含むこともできる。

本発明の共重合体の成形には、公知の溶融成形法および溶液成形法のいずれもが採用可能である。

【実施例】

つぎに本発明を実施例によりさらに詳しく説明する。なお、実施例および比較例で得られた共重合体およびその成形品の評価は下記の方法により行った。

・重均分子量：

ゲルバーミッショングロマトグラフィー(ポリスチレン換算)により測定。

・比重：

ガス置換法により求めた。

・引張特性(引張強度、弾性率、破断伸度)：

JIS K7127に準拠して測定した。

・曲げ特性(曲げ強度、曲げ弾性率)：

JIS K7203に準拠して測定した。

・ガラス転移点(Tg)：

示差走査型熱量計(メトラー社製)T=3000を用いて昇温速度10℃/minで測定した。

・T_a：

動的粘弹性測定装置((株)レオロジン製)を用い、動的粘弹性を測定して求めた。

・ピカット軟化点：

ASTM D1525に準拠して測定した。

・吸水率

ASTM D570に準拠して測定した。

・共重合体組成

重水素化クロロホルム中または重水素化ジメチルスルホキシド中で、¹H-NMR(270MHz)により求めた。

実施例1

メタクリル酸メチル(以下、これをMMAと称

す) 0.25モル、ノルボルネン(以下、これをNBと称す) 0.25モルおよび無水マレイン酸(以下、これをMAnと称す) 0.5モルの单量体混合物に、2,2'-アゾビスイソブチロニトリルをモノマーの合計量に対して0.01重量%加え、その混合物をアンプルに詰め、真空脱気をしたのち、密封した。これを60°Cで24時間、さらに70°C、80°C、90°Cでそれぞれ2時間ずつ加熱したのち、反応混合物を多量のメタノールに滴下することにより得られたポリマーを回収した。得られたポリマーを再次精製したのち、200°Cで熱プレスし、1mm厚、および200μm厚の試験片を作成し、前記の測定に供した。得られたポリマーおよびその成形品の物性を以下に示す。

重量平均分子量(M_w)：140,700

共重合体組成：MMA単位/NB単位/MAn単位 = 5.2/17/31(モル比)
比重：1.22g/ml

引張特性

引張強度：52.7kgf/cm²

伸び率：3.7×10⁴kgf/cm²

破断伸度：4.2%

曲げ特性

曲げ強度：100.2kgf/cm²

曲げ弾性率：4.5×10⁴kgf/cm²

T_g：166°C

T_a：193°C

ビカット軟化点：179°C

吸水率：0.5%

実施例2および3

実施例1において、MMA、NBおよびMAnの仕込みモル比を25/50/25または40/30/30に変更した以外は実施例1と同様の方法で重合および精製を行い、MMA単位/NB単位/MAn単位のモル比が各々74/5/21および61/12/27の共重合体(前者の M_w =403,000、後者の M_w =293,000)を得た。共重合体のT_gはそれぞれ前者が139°C、後者が166°Cであり、共重合体を成形して得ら

れた成形品の力学特性はいずれも実施例1のそれ以上の値であった。

実施例4

実施例1において、MMA、NBおよびMAnの仕込みモル比を50/25/25に変更し、開始剤として1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)を用い、かつ重合条件を90°C、24時間とした以外は実施例1と同様に重合および精製を行い、MMA単位/NB単位/MAn単位のモル比が85/7/8の共重合体(M_w =729,000)を得た。この共重合体のガラス転移点は132°Cであった。また、共重合体を成形して得られた成形品の引張強度は73.2kgf/cm²であった。

実施例5

実施例1において原料をMMA、NBおよびN-シクロヘキシルマレイド(以下、これをCHMIと称す)とし、その仕込みモル比を25/50/25とした以外は実施例1と同様にして重合お

よび精製を行った。得られたポリマーの物性を以下に示す。

重量平均分子量(M_w)：1,340,500

共重合体組成：MMA単位/NB単位/CHMI単位 = 66/5/29(モル比)

T_g：134°C

また、上記の共重合体を成形して得られた成形品の力学特性も満足し得るものであった。

実施例6

実施例5において、ノルボルネンの代わりにジシクロベンクジエンを用いた以外は実施例5と同様にして重合および精製を行った。得られたポリマーの物性を以下に示す。

重量平均分子量(M_w)：151,400

共重合体組成：MMA/ジシクロベンクジエン/MAn = 73/5/22(モル比)

T_g：139°C

実施例7

実施例5において、ノルボルネンの代わりに1,

2,3,4,4-a,5,8,8-a-オクタヒドロ-1,
4,5,8-ジイタノナフタレン-2,3-ジカル
ボン酸無水物（以下、これをMNA_nと称す）を
用いた以外は実施例5と同様の方法で重合を行っ
た。得られたポリマーの物性を以下に示す。

重量平均分子量 (M_w) : 203,300

共重合体組成 : MMA / MNA_n / MA_n
= 73 / 2 / 25 (モル比)

T_g : 141°C

実施例 8 ~ 27

後記の第1表に示す各3成分のモノマーを用い
た以外は、実施例1と同様にして重合、精製を行
い共重合を得た。得られたポリマーのT_g (°C)
を第1表に合わせ示す。

各実施例で得られたポリマーは、いずれも構成
単位(i) / 構成単位(ii) / 構成単位(iii)の
モル比が(50~90) / (1~20) / (5~
35)の範囲にある共重合体であった。

第 1 表

実施例	单 质 体 (i)		单 质 体 (ii)			单 质 体 (iii)			单 质 体 (iv)	T _g (°C)	
	R'	R'	W	i	X	Y	m	Z	n		
8	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃		0	-	-	無水マレイン酸	168
9	CH ₃	CH ₃	H	H	OH		0	-	-	"	152
10	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃ -OH		0	-	-	"	156
11	CH ₃	CH ₃	H	H	O=C(CH ₃) ₂		0	-	-	"	145
12	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃ -OCC(=O)H		0	-	-	"	159
13	CH ₃	CH ₃	H	H	C(=O)CH ₃		0	-	-	"	156
14	CH ₃	CH ₃	H	H	CO-C ₆ H ₅		0	-	-	"	142
15	CH ₃	CH ₃	H	H	CO-C ₆ H ₄		0	-	-	"	135
16	CH ₃	CH ₃	H	H	CN		0	-	-	"	172
17	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃ -OH	CH ₃ -OH		0	-	-	"	144
18	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃ -OCC(=O)H	CH ₃ -OCC(=O)H		0	-	-	"	153
19	CH ₃	CH ₃	H	C(=O)CH ₃	C(=O)CH ₃		0	-	-	"	161

第 1 表 (つづき)

実施例	单量体(イ)		单量体(ロ)					单量体(ハ)		Tg(℃)
	R'	R'	W	X	Y	m	Z	n		
20	CH ₃	CH ₃	CH ₃	COCH ₃ O	H	0	-	-	無水マレイン酸	166
21	CH ₃	CH ₃	-	-	-	-	-COOC-	1	"	148
22	CH ₃	CH ₃	-	-	-	-	-CH ₂ - 	1	"	152
23	CH ₃	CH ₃	H	H	H	0	-	-	N-メチルマレイミド	187
24	CH ₃	CH ₃	H	H	H	0	-	-	N-シクロヘキシルマレイミド	177
25	CH ₃	CH ₃	H	H	H	0	-	-	N-フェニルマレイミド	193
26	H	CH ₃	H	B	H	0	-	-	無水マレイン酸	134
27	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ OH	CH ₂ OH	1	-	-	"	155

比較例1

MMA 0.5モルおよびMAn 0.5モルの单量体混合物に2,2'-アブリスイソブチロニトリルをモノマーの合計量に対して0.01重量%加え、その混合物をアンプルに仕込み、真空脱気したのち熔封し、60℃で24時間重合した。得られたポリマーを実施例1と同様の方法で精製した。得られたポリマーの物性を以下に示す。

共重合体組成: MMA/MAn =

81/19(モル比)

Tg: 129℃

比較例2

比較例1において、モノマーとしてメタクリル酸メチル0.5モルおよびノルボルネン0.5モルを使用した以外は比較例1と同様にして重合、および精製を行った。得られたポリマーの¹H-NMRの測定結果より、ノルボルネンは全くポリマー中に導入されていないことが明らかとなった。

[発明の効果]

本発明の共重合体は、耐熱性および力学特性に優れており、さらに透明性も有していることから、光学ディスク、レンズ等の光学材料だけでなく、ディスプレイ、照明部品、自動車などの輸送機の部品、表示板、看板、建材等の用途に広く使用することができ工業的価値が極めて高い。また、本発明の製造法によれば、前記共重合体が容易に得られる。

特許出願人 株式会社クラレ

代理人 弁理士森岡博

tzalukaeva

**HPS Trailer Page
for**

WEST

Printer: cp3_4c07_gbgnptr

Summary

Document	Pages	Printed	Missed
JP404063810A	9	9	0
Total (1)	9	9	0



CERTIFICATION

Schreiber Translations, Inc.

51 Monroe Street

Suite 101

Rockville, MD 20850

This is to certify that the attached English language document, identified as Patent Publication No. 4-63810, is a true and accurate translation of the original Japanese language document to the best of our knowledge and belief.

P: 301.424.7737

F: 301.424.2336

Executed this 15th day
of June, 2001

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Hans".

Editor

Schreiber Translations, Inc.
51 Monroe Street, Suite 101
Rockville, Maryland 20850
ATA Member 212207

Schreiber Translations, Inc. uses all available measures to ensure the accuracy of each translation, but shall not be held liable for damages due to error or negligence in translation or transcription.

(19) Japan Patent Office (JP)

(12) Patent Publication Journal (A)

(11) Kokai Patent No. Hei 4[1992]-63810

(51) Int. Cl.⁵: C 08 F 220/10

222/40

232/08

(43) Publication Date: February 28, 1992

Examination request: Not requested

Number of claims: 8

Total Pages: 9

(21) Application No.: Hei 2[1990]-176863

(22) Application Date: July 3, 1990

(72) Inventor: Keiji Kubo

c/o Kuraray Co., Ltd.

2045-1 Sakazu, Kurashiki-shi, Okayama-ken

(72) Inventor: Mitsuro Matsumoto

c/o Kuraray Co., Ltd.

2045-1 Sakazu, Kurashiki-shi, Okayama-ken

(71) Applicant: Kuraray Co., Ltd.

1621 Sakazu, Kurashiki-shi, Okayama-ken

(74) Agent: Hiroshi Morioka, patent attorney

Specification

1. Title of the invention

Acryl-norbornene copolymer and its manufacturing method

2. Claims

1. An acryl-norbornene copolymer which possesses (i): A constituent unit of an acrylic acid ester and/or methacrylic acid ester monomer, (ii): A constituent unit of a monomer which is a compound which possesses a norbornene skelton, and (iii): A constituent unit of a monomer, which is a compound that can be radical-copolymerized with said compound which possesses a norbornene skelton and the numerical average molecular weight of which, based on the polystyrene standard as it is measured by means of gel permeation chromatography, is $5 \times 10^{[\text{illegible}]} \sim 3 \times 10^{[\text{illegible}]}$.

2. The acryl-norbornene copolymer specified in Claim 1 wherein said compound which possesses a norbornene skelton is a compound represented by the following general formula II:



(II)

(wherein W signifies a hydrogen atom or methyl group; X and Y each signify a hydrogen atom, hydrocarbon groups which may possess substituents which contain 10 or fewer carbon atoms, alkoxy groups which contain 10 or fewer carbon atoms, groups represented by the following general formula: $\text{CH}_{[\text{illegible}]}(\text{illegible})\text{OH}$, groups represented by the following general formula: $(\text{CH}_{[\text{illegible}]}(\text{illegible})\text{OCOR}^{[\text{illegible}]}$, groups represented by the following general formula: $(\text{CH}_{[\text{illegible}]}(\text{illegible})\text{COOR}^{[\text{illegible}]}$, or a cyano group; in the above, R^[\text{illegible}] and R^[\text{illegible}] each signify a hydrogen atom or hydrocarbon groups that contain 10 or fewer carbon atoms and which may possess substituents; p, q, and r each signify integers of 0 ~ 10; m signifies 0 or 1).

3. The acryl-norbornene copolymer specified in Claim 1, wherein said compound which possesses a norbornene skelton is a compound represented by the following general formula III:



(III)

(wherein Z signifies a divalent hydrocarbon group that may possess a substituent which contains 3 ~ 20 carbon atoms; n signifies 1 or 2).

4. The acryl-norbornene copolymer specified in any one of Claims 1 through 3 wherein said compound which can be radical-copolymerized with said compound that possesses a norbornene skelton is maleic anhydride.

5. The acryl-norbornene copolymer specified in any one of Claims 1 through 3 wherein said

compound which can be radical-copolymerized with said compound that possesses a norbornene skelton is a maleic acid ester represented by the following general formula IV:



(wherein $R^{[illegible]}$ and $R^{[illegible]}$ each signify a hydrogen atom, aliphatic hydrocarbon groups that contain 1 ~ 12 carbon atoms and which may possess substituents, alicyclic hydrocarbon groups, or aromatic hydrocarbon groups).

6. The acryl-norbornene copolymer specified in any one of Claims 1 through 3, wherein said compound that can be radical-copolymerized with said compound which possesses a norbornene skelton is an N-substituted maleimide represented by the following general formula V:



(wherein $R^{[illegible]}$ signifies an aliphatic hydrocarbon group that contains 1 ~ 12 carbon atoms and which may possess a substituent, alicyclic hydrocarbon group, or aromatic hydrocarbon group).

7. The acryl-norbornene copolymer specified in any one of Claims 1 through 3, wherein said compound which possesses a norbornene skelton that can be radical-copolymerized with said compound is either α -cyanocinnamic acid or an ester of α -cyanocinnamic acid and an aliphatic alcohol which contains 1 ~ 12 carbon atoms, an alcohol that possesses an alicyclic skelton, or an aromatic alcohol.

8. A method for manufacturing the acryl-norbornene copolymer specified in any one of Claims 1 through 7, wherein (i'): An acrylic acid ester and/or methacrylic acid ester represented by the following general formula I:



(wherein $R^{[illegible]}$ signifies a hydrogen atom or methyl group; $R^{[illegible]}$ signifies an aliphatic hydrocarbon group that contains 1 ~ 12 carbon atoms and which may possess a substituent, an alicyclic hydrocarbon group, or an aromatic hydrocarbon group), (ii'): A compound that possesses a norbornene skelton, and (iii'): A compound that can be radical-copolymerized with said compound, which possesses a norbornene skelton are radical-polymerized.

3. Detailed explanation of the invention

(Industrial application fields)

The present invention concerns an acryl-norbornene ternary copolymer which yields various molded products endowed with excellent dynamic, optical, and thermal properties.

(Prior art)

Methacrylic resins that include methyl methacrylate as a main component exhibit excellent optical properties and molding processibilities, and accordingly, they are being used extensively not only for transparent materials (e.g., lenses, optical disc substrates, optical fibers, etc.) but also for [illegible] panels, displays, cases, display panels, illumination appliances, building materials, [bearings], automotive related components, etc.

The heat resistance of the methacrylic resin of the prior art, however, is insufficient, and therefore, it is being used in limited fields that do not require advanced heat resistances.

(Problems to be solved by the invention)

The copolymerization of maleic anhydride, maleimide, α -methylstyrene, etc. with methyl methacrylate has been proposed in order to alleviate this shortcoming of the methacrylic resin.

Japanese Patent Application Publication No. Kokai Sho 50[1975]-141708, for example, notes the copolymerization of maleic anhydride with methyl methacrylate. The water absorbency of the methyl methacrylate copolymer obtained in such a method, however, is high, and accordingly, its dimensional stability and dynamic properties in a water-absorbed state are questionable. In a case where it is used as an optical material (e.g., contact lens, etc.), therefore, it is problematic in that its optical properties vary as a result of water absorption. The coloration of the copolymer, furthermore, becomes conspicuous as the internalization ratio of the maleic anhydride increases.

Japanese Patent Publication No. Kokoku Sho 49[1974]-10156, furthermore, discloses a resin obtained by copolymerizing α -methylstyrene and maleic anhydride with methyl methacrylate, but its thermal stability is insufficient, as a result of which the resin becomes decomposed and/or foamed during a molding operation.

The copolymerizations of N-aromatic substituted maleimides with methyl methacrylate have also been proposed (see Japanese Patent Application Publication No. Kokai Sho 49[1974]-9753, Sho 61[1986]-141715, and Sho 61[1986]-171708). The N-aromatic substituted maleimides, however, are often intrinsically colored, and since the obtained copolymers bear yellowish hues, their commercial values diminish significantly.

Japanese Patent Application Publication No. Kokai Sho 63[1988]-210114, furthermore,

notes a high-oxygen-transmission material that consists of a copolymer of a compound which possesses a norbornene skelton and which includes a fluorine-containing substituent and a fluorine-containing (meth)acrylic acid ester. It is indispensable for each of such copolymers to include fluorine, and the obtained copolymer exhibits excellent oxygen transmissivity as it is used for a contact lens. Its thermal properties, however, have not been taken into consideration.

(Mechanism for solving the problems)

The present inventors compiled exhaustive research on the procurement of a copolymer which includes an acrylic acid ester and/or methacrylic acid ester monomer as a main component and which yields various molded products endowed with excellent mechanical strengths and optical properties as well as favorable heat resistance, as a result of which the present invention has been completed after it had been discovered that a ternary copolymer which consists of an acrylic acid ester and/or methacrylic acid ester monomer, an alicyclic monomer characterized by a peculiar structure, and a monomer which can be radical-polymerized with said alicyclic monomer qualifies as a thermoplastic resin with excellent heat resistance, dynamic properties, and transparency.

In other words, the present invention provides an acryl-norbornene copolymer which possesses (i): A constituent unit of an acrylic acid ester and/or methacrylic acid ester monomer, (ii): A constituent unit of a monomer which is a compound that possesses a norbornene skelton, and (iii): A constituent unit of a monomer which is a compound that can be radical-copolymerized with said compound which possesses a norbornene skelton and the numerical average molecular weight of which based on the polystyrene standard as it is measured by means of gel permeation chromatography is $5 \times 10^{[illegible]} \sim 3 \times 10^{[illegible]}$.

The present invention also provides a method for manufacturing the aforementioned acryl-norbornene copolymer wherein (i'): An acrylic acid ester and/or methacrylic acid ester represented by general formula I, which will be discussed below, (ii'): A compound that possesses a norbornene skelton, and (iii'): A compound that can be radical-copolymerized with said compound which possesses a norbornene skelton are radical-polymerized.

The acrylic acid ester and/or methacrylic acid ester monomer (i'), which represents the first constituent unit of the present invention, can be expressed by the following general formula I:



(wherein $\text{R}'^{[illegible]}$ signifies a hydrogen atom or methyl group; $\text{R}^{[illegible]}$ signifies an aliphatic hydrocarbon group which contains 1 ~ 12 carbon atoms and which may possess a substituent, an alicyclic hydrocarbon group, or an aromatic hydrocarbon group).

Concrete examples of R^[illegible] include aliphatic hydrocarbon groups such as methyl, ethyl, n-butyl, isobutyl, sec-butyl, tert-butyl, 2-ethylhexyl, 2-ethoxyethyl, 4-methoxybutyl, 2-(N,N-dimethylamino)ethyl, etc., alicyclic hydrocarbon groups such as cyclohexyl, etc., aromatic hydrocarbon groups such as phenyl, toluyl, etc., etc.

These acrylic acid ester and/or methacrylic acid ester monomers may be used alone or as mixtures of two or more types. It is desirable for the ratio of the constituent unit (i) to be confined to a range of 30 ~ 90 mol%. In a case where the ratio of the constituent unit (i) is lower than 30 mol%, the dynamic properties of the obtained copolymer become inferior, whereas in a case where it is higher than 90 mol%, the heat resistance of the obtained copolymer becomes insufficient.

It is desirable for the compound (ii') of the present invention, which possesses a norbornane skelton and which represents the second constituent component of the copolymer of the present invention, to be selected from between a compound represented by the following general formula II:



(wherein W signifies a hydrogen atom or methyl group; X and Y each signify a hydrogen atom, hydrocarbon groups which may possess substituents that contain 10 or fewer carbon atoms, alkoxy groups that contain 10 or fewer carbon atoms, groups represented by the following general formula: CH₂[illegible]OH, groups represented by the following general formula: (CH₂[illegible])[illegible]OCOR^[illegible], groups represented by the following general formula: (CH₂[illegible])[illegible]COOR^[illegible], or a cyano group; in the above, R^[illegible] and R^[illegible] each signify a hydrogen atom or hydrocarbon groups which contain 10 or fewer carbon atoms and which may possess substituents; p, q, and r each signify integers of 0 ~ 10; m signifies 0 or 1) and a compound represented by the following general formula III:



(wherein Z signifies a divalent hydrocarbon group which may possess a substituent that contains 3 ~ 20 carbon atoms; n signifies 1 or 2).

The aforementioned compound represented by general formula II may be concretely instantiated by compounds wherein m is 0 or 1, wherein W and X are both hydrogen atoms, and wherein Y is selected from among a hydrogen atom,

$\text{CH}_2\text{, COOH}$,
 $\text{COOCH}_2\text{, COOCH}_2\text{CH}_2\text{, COO(CH}_2\text{)}$,
 $\text{CH}_2\text{, COOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{)}\text{, COOCH}$
 $(\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{, COOC(CH}_2\text{)}$,
 $\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{)}(\text{CH}_2\text{)}\text{CH}_2\text{, COO}$
 $(\text{CH}_2)\text{OCH}_2\text{, COO(CH}_2\text{)}\text{N}(\text{CH}_2\text{)}$,
 $\text{COO(CH}_2\text{)}\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{, COO(CH}_2\text{,$

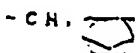
$\text{CH}_2\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{, COOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O)}$,
 $\text{COO(CH}_2\text{)}\text{OH}\text{, COO(CH}_2\text{)}\text{OH}$,
 $\text{COOC}_2\text{H}_2\text{, COO}-\text{C}_6\text{H}_5$,
 $\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_5\text{, OH, OCOCH}_2\text{, OCOCH}_2$,
 $\text{CH}_2\text{, OCO(CH}_2\text{)}\text{CH}_2\text{, OCH}_2\text{, OCH}_2$,
 $\text{CH}_2\text{, OCH}(\text{CH}_2\text{)}\text{, O(CH}_2\text{)}\text{CH}_2\text{,$
 $\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{)}\text{, O(CH}_2\text{)}\text{CH}_2\text{,$
 $\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{)}(\text{CH}_2\text{)}\text{CH}_2\text{, CH}_2\text{OH}$,
 $\text{CH}_2\text{, OCOCH}_2\text{CH}_2\text{, OCOCH}_2\text{CH}_2\text{,$
 $\text{CH}_2\text{, OCO(CH}_2\text{)}\text{CH}_2\text{, CH}_2\text{OCH}_2$,
 $\text{CH}_2\text{, O(CH}_2\text{)}\text{CH}_2\text{, CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{)}\text{, CH}_2\text{, O(CH}_2\text{)}\text{CH}_2\text{, CH}_2\text{OCH}_2$,
 $\text{CH}(\text{CH}_2\text{)}\text{CH}_2\text{, CH}_2\text{, }$

(the foregoing substituents of $\text{CH}_{[\text{illegible}]}$, ... will hereafter be referred to as "substituents of hydrocarbon groups, etc." throughout the present specification), and CN.

Other compounds represented by general formula II are concretely instantiated by compounds wherein m is 0 or 1, wherein W is a hydrogen atom, wherein X and Y are each the substituents of hydrocarbon groups, etc. specified above.

Still other compounds represented by general formula II, furthermore, are instantiated by compounds wherein m is 0 or 1, wherein W is a methyl group, wherein Y is a hydrogen atom, and X is the aforementioned substituent of a hydrocarbon group, etc.

Compounds represented by general formula III, furthermore, are instantiated by compounds wherein n is 0 or 1 and wherein Z is $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_{[\text{illegible}]}-$ or



It is desirable for the ratio of the constituent unit (ii) to be confined to a range of 0.5 ~ 3.5 mol%. The heat resistance of a copolymer wherein the ratio of the constituent unit (ii) is lower than 0.5 mol% is insufficient.

The copolymer of the present invention, furthermore, includes the compound (iii'), which can be radical-copolymerized with the aforementioned compound which possesses a norbornene skelton, as a third constituent component. The copolymerizability of the aforementioned compound

(ii'), which is represented by general formula II or III and which possesses a norbornene skelton, with the monomer (i') represented by general formula I is low, whereas a monomer that can be easily radical-copolymerized with said compound (ii'), which possesses a norbornene skelton, is employed as a third component [sic: Non sequitur]. There are no special restrictions on said monomer (iii') to be used as a third component so long as it can be radical-copolymerized with the aforementioned compound (ii'), which possesses a norbornene skelton, but from the standpoint of introducing said compound which possesses a norbornene skelton into the copolymer efficiently, it is desirable to use a monomer that yields a highly tautomeric copolymer vis-à-vis said compound that possesses a norbornene skelton. Concrete examples of such monomers (iii') include maleic anhydride, maleic anhydride esters represented by the following general formula IV:



(wherein R^[illegible] and R^[illegible] each signify a hydrogen atom, an aliphatic hydrocarbon group which contains 1 ~ 12 carbon atoms and which may possess a substituent, an alicyclic hydrocarbon group, or aromatic hydrocarbon group), fumaric acid esters, N-substituted maleimides represented by the following general formula V:



(wherein R^[illegible] signifies an aliphatic hydrocarbon group which contains 1 ~ 12 carbon atoms and which may possess a substituent, an alicyclic hydrocarbon group, or an aromatic hydrocarbon group), α-cyanocinnamic acid, or an ester of α-cyanocinnamic acid and an aliphatic alcohol that contains 1 ~ 12 carbon atoms, an alcohol which possesses an alicyclic skelton, or an aromatic alcohol). Thus, monomers with low double bond electron densities are desirable.

Groups which have been demonstrated above with regard to R^[illegible] in general formula I may be employed as the aliphatic hydrocarbon groups that contain 1 ~ 12 carbon atoms and which may possess substituents, alicyclic hydrocarbon groups, and/or aromatic hydrocarbon groups corresponding to R^[illegible] and R^[illegible] in the aforementioned general formula IV and R^[illegible] in the aforementioned general formula V. The aforementioned monomers with low double bond electron densities are easily copolymerized with the acrylic acid ester and/or methacrylic acid ester monomer, and it yields a ternary copolymer with an excellent heat resistance wherein the internalization ratio of the constituent unit of the monomer represented by the compound that possesses a norbornene skelton is high. Of the aforementioned examples of monomers (iii'), the

maleic anhydride and N-substituted maleimides are especially desirable in that they yield copolymers with high glass transition points.

It is desirable for the ratio of the constituent unit (iii) to be confined to a range of 0.5 ~ 35 mol%, for in a case where the aforementioned monomer (iii') is fed in such a way that the ratio of the constituent unit (iii) will be lower than 0.5 mol%, it becomes difficult to prepare the copolymer of the present invention.

Any one of conventionally known mass polymerization methods, solution polymerization methods, emulsion polymerization methods, and suspension polymerization methods may be used for manufacturing the copolymer of the present invention, but in a case where maleic anhydride is employed, it is desirable to resort to the mass polymerization method or solution polymerization method from the standpoint of avoiding the hydrolysis of the monomer. In particular, the solution polymerization method is especially desirable in that it enables an easy removal of polymerization heat.

Concrete examples of solvents which can be used for the solution polymerization method include methanol, isopropyl alcohol, butyl alcohol, acetone, methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, cyclohexanone, tetrahydrofuran, dioxane, butyl Cellosolve, dimethylformamide, dimethyl sulfoxide, benzene, toluene, xylene, ethylbenzene, acetonitrile, etc. These solvents may be employed alone or in combination of two or more types.

Concrete examples of polymerization starters which can be used for manufacturing the copolymer of the present invention include organic peroxides such as acetyl peroxide, benzoyl peroxide, p-chlorobenzoyl peroxide, isobutyryl peroxide, bis-3,5,5-trimethylhexanoyl peroxide, t-butyl hydroperoxide, cumene hydroperoxide, diisopropylbenzene hydroperoxide, di-t-butyl peroxide, t-butylcumyl peroxide, dicumyl peroxide, 2,5-dimethyl-2,5-(t-butylperoxy)hexane, 1,3-bis(t-butylperoxyisopropyl)benzene, 1,1-di-t-butylperoxy-3,3,5-trimethylcyclohexane, 1,1-di-t-butylperoxycyclohexane, 2,2-di-t-butylperoxybutane, t-butyl peracetate, t-butyl perbenzoate, t-butyl peroxyisopropylcarbonate, diisopropylperoxy dicarbonate, etc. and azobis compounds such as 2,2'-azobis(2,4-dimethylvaleronitrile), 2,2'-azobisisobutyronitrile, 1,1'-azobis(cyclohexane-1-carbonitrile), 2,2'-azobisisobutyronitrile, 2-cyano-2-propylazoformaldehyde, 2,2'-azobis-1-cyclobutanenitrile, 4,4'-azobis-4-cyanopentanoic acid, 2,2'-azobiscyclopropylpropionitrile, etc. These polymerization starters may be used alone or in combination of two or more types.

In the context of manufacturing the copolymer of the present invention, furthermore, it is also possible to use a chain transfer agent for the purpose of adjusting the molecular weight. Concrete examples of such chain transfer agents include primary, secondary, and/or tertiary aliphatic mercaptans such as n-butylmercaptan, isobutylmercaptan, sec-butylmercaptan, tert-butylmercaptan, n-octylmercaptan, sec-dodecylmercaptan, etc., aromatic mercaptans such as phenylmercaptan, thiocresol, 4-t-butyl-p-thiocresol, etc., and thioglycolic acid and its esters. They

may be used alone or in combination of two or more types.

During a polymerizing operation, it is desirable for dissolved oxygen to be preliminarily expelled from the system by means of vacuum suction or nitrogen substitution. It is desirable for the polymerization temperature and polymerization time to be respectively designated within ranges of -50 ~ 200°C and 1 ~ 100 hours. From the standpoints of the prevention of uncontrollable polymerization and of productivity, furthermore, it is desirable for the polymerization temperature and polymerization time to be respectively designated within ranges of 40 ~ 150°C and 2 ~ 50 hours. If necessary, furthermore, the temperature may be elevated during the polymerization.

If necessary, furthermore, the residual monomer(s) and solvent(s) may be removed upon the completion of the polymerization for the purpose of isolating the copolymer of the present invention.

Depending on applications and qualitative requirements for the molded product, furthermore, a small quantity of another comonomer component(s) may be included in the copolymer of the present invention, if necessary.

The copolymer of the present invention may, furthermore, include an additive(s) adventitiously selected from among plasticizers, cross-linking agents, thermal stabilizers, coloring agents, ultraviolet absorbents, mold releasing agents, etc.

Either the conventionally known melt molding method or solution molding method may be used for molding the copolymer of the present invention.

(Application examples)

Next, the present invention will be explained in further detail with reference to application examples. Incidentally, the copolymers and molded products obtained in the application examples and comparative examples were evaluated according to the following methods.

*Weight-based average molecular weight: Measurements were carried out by means of gel permeation chromatography (polystyrene standard).

*Specific gravity: It was calculated based on the gas substitution method.

*Tensile properties (tensile strength, elasticity, and fracture elongation): Measurements were carried out according to the procedures specified in JIS K 7127.

*Bending properties (bending strength and bending elasticity): Measurements were carried out according to the procedures specified in JIS K 7203.

*Glass transition point (Tg): Measurements were carried out at a temperature elevation rate of 10°C/min. by using a differential scanning calorimeter (T-3000, manufactured by Metler Co.).

*T₂: The dynamic viscoelasticity was calculated based on measurement data obtained by using a dynamic viscoelasticity measurement device (manufactured by Rheorosin Co.).

*Vicat's softening point: Measurements were carried out according to the procedures

specified in ASTM D 1525.

*Water absorbency: Measurements were carried out according to the procedures specified in ASTM D 570.

*Copolymer composition: It was calculated by means of ¹NMR (270 MHz) in deuterided chloroform or deuterided dimethyl sulfoxide.

Application Example 1

0.01 wt% (with respect to the total monomer weight) of 2,2'-azobisisobutyronitrile was added to a monomer mixture constituted by 0.25 mole of methyl methacrylate (hereafter abbreviated as the "MMA"), 0.25 mole of norbornene (hereafter abbreviated as the "NB"), and 0.5 mole of maleic anhydride (hereafter abbreviated as the "MAn"), and after the obtained mixture had been fed into an ampule, it was vacuum-suctioned and then melt-sealed. After it had subsequently been heated at 60°C over a 24-hour period and then for 2 hours each at 70°C, 80°C, and then 90°C, the obtained reaction mixture was added dropwise to a large volume of methanol, as a result of which the obtained polymer was recovered. After the obtained polymer had been reprecipitated and purified; it was hot-pressed at 200°C for preparing a test piece with a thickness of 1 mm and a thickness of 200 µm, and it was then subjected to the aforementioned measurement procedures. The mechanical properties of the obtained polymer and its molded product are shown below: Weight-based average molecular weight (M_w): 140,700; copolymer composition: MMA unit/NB unit/MAn unit = 52/17/31 (molar ratio); specific gravity: 1.22 g/mL; tensile properties: Tensile strength: 527 kgf/cm²; elasticity: $3.7 \times 10^{[illegible]}$ kgf/cm²; fracture elongation: 4.2%; bending properties: Bending strength: 1,002 kgf/cm²; bending elasticity: $4.5 \times 10^{[illegible]}$ kgf/cm²; Tg: 165°C; T?: 193°C; Vicat's softening point: 179°C; water absorbency: 0.5%.

Application Examples 2 and 3

Polymerization and purification procedures identical to those in Application Example 1 were carried out except that the feeding molar ratio of MMA, NB, and MAn employed in Application Example 1 was changed to 25/50/25 or 40/30/30, as a result of which a copolymer with an MMA unit/NB unit/MAn unit ratio of 74/5/21 or 61/12/27 (M_w of former = 403,000; M_w of latter = 295,000) was obtained. The respective Tg values of the former and latter copolymers were 139°C and 166°C, whereas the dynamic properties of the molded product obtained by molding either copolymer were superior to their counterparts in Application Example 1.

Application Example 4

Polymerization and purification procedures identical to those in Application Example 1 were carried out except that the feeding molar ratio of MMA, NB, and MAn employed in

Application Example 1 was changed to 25/50/25, that 1,1'-azobis(cyclohexane-1-carbonitrile) was employed as a polymerization starter, and that the polymerization conditions were changed to 90°C and 24 hours, as a result of which a copolymer with an MMA unit/NB unit/MAn unit ratio of 85/7/8 ($M_w = 729,000$) was obtained. The glass transition point of this copolymer was 152°C. The tensile strength of the molded product obtained by molding said copolymer, furthermore, was 732 kgf/cm².

Application Example 5

Polymerization and purification procedures identical to those in Application Example 1 were carried out except MMA, NB, and N-cyclohexylmaleimide (hereafter abbreviated as the "CHMI") were employed in place of the respective feed materials of Application Example 1 and that they were fed at a molar ratio of 25/50/25. The physical properties of the obtained polymer are shown below: Weight-based average molecular weight (M_w): 1,340,500; copolymer composition: MMA unit/NB unit/CHMI unit = 66/5/29 (molar ratio); Tg: 134°C.

The dynamic properties of the molded product obtained by molding the aforementioned copolymer, furthermore, were satisfactory.

Application Example 6

Polymerization and purification procedures identical to those in Application Example 5 were carried out except dicyclopentadiene was employed in place of the norbornene employed in Application Example 5. The physical properties of the obtained polymer are shown below: Weight-based average molecular weight (M_w): 151,400; copolymer composition: MMA/dicyclopentadiene/MAn = 73/5/22 (molar ratio); Tg: 179°C.

Application Example 7

Polymerization and purification procedures identical to those in Application Example 5 were carried out except 1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahydro-1,4,5,8-dimethanonaphthalene-2,3-dicarboxylic anhydride (hereafter abbreviated as the "MNAAn") was employed in place of the norbornene employed in Application Example 5. The physical properties of the obtained polymer are shown below: Weight-based average molecular weight (M_w): 203,300; copolymer composition: MMA/MNAAn/MAn = 73/5/22 (molar ratio); Tg: 141°C.

Application Examples 8 through 27

Polymerization and purification procedures identical to those in Application Example 1 were carried out except the respective third component monomers shown in Table I below were employed, as a result of which copolymers were obtained. The Tg values (°C) of the obtained

polymers are also shown in Table I.

All the polymers obtained in the respective application examples were copolymers wherein the constituent unit (i)/constituent unit (ii)/constituent unit (iii) molar ratios were confined to a range of (50 ~ 90)/(1 ~ 20)/(5 ~ 99).

Table I

(1) 実験例	構成単位(イ)		構成単位(II)				構成単位(III)				物性値 (5) Tg(℃)
	R'	R''	w	x	y	m	z	p			
8	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	0	-	-	無水マレイン酸	168	
9	CH ₃	CH ₃	H	H	OH	0	-	-	-	152	
10	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃ -OH	0	-	-	-	156	
11	CH ₃	CH ₃	H	H	OOCCH ₃	0	-	-	-	145	
12	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃ -OC(=O)CH ₃	0	-	-	-	159	
13	CH ₃	CH ₃	H	H	COCH ₃	0	-	-	-	156	
14	CH ₃	CH ₃	H	H	CO-C(=O)-	0	-	-	-	142	
15	CH ₃	CH ₃	H	H	CO-C(=O)-H	0	-	-	-	135	
16	CH ₃	CR ₂	H	H	CN	0	-	-	-	172	
17	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃ -OH	CH ₃ -OH	0	-	-	-	144	
18	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃ -OC(=O)CH ₃	CH ₃ -OC(=O)CH ₃	0	-	-	-	153	
19	CH ₃	CH ₃	H	COCH ₃	COCH ₃	0	-	-	-	161	
20	CH ₃	CH ₃	CH ₃	COCH ₃	H	0	-	-	無水マレイン酸	165	
21	CH ₃	CH ₃	-	-	-	-	-COOC-	1	-	148	
22	CH ₃	CH ₃	-	-	-	-	-C(=O)-	1	-	152	
23	CH ₃	CH ₃	H	H	H	0	-	-	N-メチルマレイミド⑦	187	
24	CH ₃	CH ₃	H	H	H	0	-	-	N-シクロヘキシルマレイミド	177	
25	CH ₃	CH ₃	H	H	H	0	-	-	N-フェニルマレイミド⑧	193	
26	H	CH ₃	H	H	H	0	-	-	無水マレイン酸	134	
27	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃ OH	CH ₃ OH	1	-	-	-	155	

[(1): Application Example; (2): Monomer (i'); (3): Monomer (ii'); (4): Monomer (iii'); (5): Maleic anhydride; (6): N-methylmaleimide; (7): N-cyclohexylmaleimide; (8): N-phenylmaleimide]

Comparative Example 1

0.01 wt% (with respect to the total monomer weight) of 2,2'-azobisisobutyronitrile was added to a monomer mixture constituted by 0.5 mole of MMA and 0.5 mole of MAn, and after the

obtained mixture had been fed into an ampule, it was vacuum-suctioned, melt-sealed, and then polymerized at 60°C over a 24-hour period. The obtained polymer was purified according to procedures identical to those in Application Example 1. The physical properties of the obtained polymer are shown below: Copolymer composition: MMA/MAn = 81/19 (molar ratio); Tg: 129°C.

Comparative Example 2

Polymerization and purification procedures identical to those in Comparative Example 1 were carried out except that 0.5 mole of methyl methacrylate and 0.5 mole of norbornene were employed in place of the respective monomers employed in Comparative Example 1. ¹H-NMR measurement data on the obtained polymer revealed that absolutely no norbornene had been introduced to the polymer structure.

(Effects of the invention)

Not only are the heat resistance and dynamic properties of the copolymer of the present invention excellent, but it is also transparent, and accordingly, it can be used not only for optical materials (e.g., optical discs, lenses, etc.) but also for various other application purposes (e.g., displays, illumination appliances, transportation vehicle (e.g., automobile, etc.) components, display panels, [illegible] panels, building materials, etc.). Thus, its industrial values are extremely high. The aforementioned copolymer can, furthermore, be easily obtained by the manufacturing method of the present invention.